



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 41 27 603 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 08 L 77/10**  
C 08 J 5/18  
G 11 B 5/704  
H 01 B 3/30  
H 05 K 1/03  
// B01D 71/56, B41M  
5/36, C09J 7/00

⑲ Aktenzeichen: P 41 27 603.5  
⑳ Anmeldetag: 21. 8. 91  
㉑ Offenlegungstag: 25. 2. 93

DE 41 27 603 A 1

⑦ Anmelder:  
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑧ Erfinder:  
Bennett, Cynthia, Dr., 6200 Wiesbaden, DE; Roth,  
Werner, Dr., 6239 Eppstein, DE

⑤ Verfahren zur Herstellung von hochfesten Folien aus aromatischen Copolyamiden und deren Verwendung

⑤ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochfester Folien aus aromatischen Copolyamiden, wobei man a) zunächst eine Lösung eines aromatischen Copolyamids herstellt, diese Lösung b) auf einen festen Träger gießt, die gegossene Folie c) zwecks Entfernung eines Teils des Lösemittels vortrocknet, d) eine Koagulierung in einem Fällmittel durchführt und e) die Folie abschließend, zwecks Entfernung des Koagulierungsmittels und des restlichen Amidlösemittels trocknet, wobei das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß der Dimensionskonstanzfaktor D über die Verfahrensschritte c), d) und e) in Längs- und/oder Querrichtung  $\geq 0,9$  ist.

DE 41 27 603 A 1

## Beschreibung

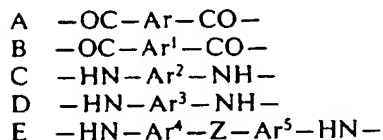
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochfester Folien aus aromatischen Copolyamiden sowie deren Verwendung, insbesondere als Träger für Magnetspeichermassen, als Elektroisolierstoff und als Träger für flexible gedruckte Schaltungen.

Aromatische Polyamide sind als wärmebeständige, unschmelzbare Werkstoffe für Folien und Fasern bekannt. Solche, bei denen die Amidbindungen an den aromatischen Ringen koaxial oder nahezu parallel zueinander orientiert sind, weisen starre, stäbchenförmige Moleküle auf, die zu hohen intrinsischen Festigkeiten und E-Modul-Werten führen.

Para-verknüpfte Homopolyamide wie Poly-p-phenylterephthalamid (PPTA) sind in organischen Lösemitteln nicht ausreichend löslich und müssen über Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure zu Folie verarbeitet werden (z. B. JP/A 02/1 33 434), was besondere Probleme bei der Handhabung (Arbeitssicherheit, Korrosion) und Abfallbeseitigung verursacht.

Man versuchte deshalb, diese Schwierigkeiten dadurch zu umgehen, daß man Polyamide mit guter Löslichkeit in Amid-Lösemitteln entwickelte. So sind beispielsweise Folien aus aromatischen Copolyamiden beschrieben, die mit beträchtlichen Anteilen an Diaminen wie 3,4'-Diaminodiphenylether und 2-Chlorphenyldiamin hergestellt wurden (EP-A-00 45 934, EP-A-00 90 499). Solche Copolyamide weisen eine ausreichende Löslichkeit in Amidlösemitteln auf, haben aber den Nachteil, daß die Monomere relativ teuer sind. Der unsymmetrische 3,4'-Diaminodiphenylether ist nur über relativ umständliche Verfahren zugänglich und das 2-Chlorphenyldiamin nur über das Sulfat, dessen Abtrennung wiederum zu größeren Abfallproblemen führt.

Vorteilhafter sind daher aromatische Copolyamide aus den wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln



wobei die Summen der Molanteile der Struktureinheiten A+B und die Molanteile der Struktureinheiten C+D+E im wesentlichen gleich groß sind,

der Molanteil der Struktureinheit B 0 bis 5% der Summe der Molanteile der Struktureinheiten A+B beträgt,

die Anzahl der Diaminkomponenten C+D+E pro Molekül  $\geq 2$  ist,

die Anzahl der Diaminkomponenten D+E  $\neq 0$  ist, und wobei

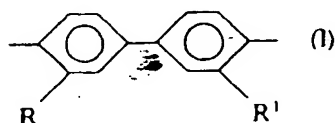
—Ar— und Ar<sup>2</sup>— zweiwertige aromatische Reste (Arylenreste) bedeuten, deren Valenzbindungen in para- oder

im Falle linear annellierter Benzolringe — in vergleichbarer koaxialer oder paralleler Stellung stehen und wobei diese Arylenreste gegebenenfalls durch einen oder zwei inerte Reste wie Niederalkyl, Alkoxy oder Halogen substituiert sind,

—Ar<sup>1</sup>— ein zweiwertiger, aromatischer Rest (Arylenreste) bedeutet, dessen Valenzbindungen in meta- oder im Falle linear annellierter Benzolringe — in vergleichbarer gewinkelter Stellung stehen und gegebenenfalls

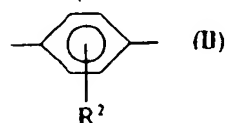
durch einen oder zwei inerte Reste wie Niederalkyl, Alkoxy oder Halogen substituiert ist,

—Ar<sup>3</sup>— eine Biphenylenstruktur der Formel I



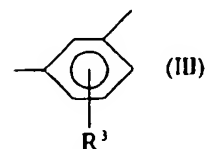
besitzt oder die Bedeutung von —Ar<sup>1</sup>— hat,

—Ar<sup>4</sup>— eine para-Phenylene-Struktur der Formel II



besitzt,

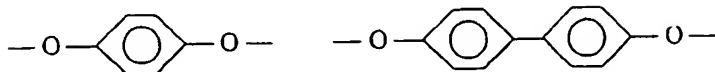
—Ar<sup>5</sup>— eine para-Phenylene-Struktur der Formel II oder eine meta-Phenylene-Struktur der Formel III



besitzt,

—Z— eine zweiwertige Verknüpfung, ausgewählt aus

—O—, —S—, —CH<sub>2</sub>—,

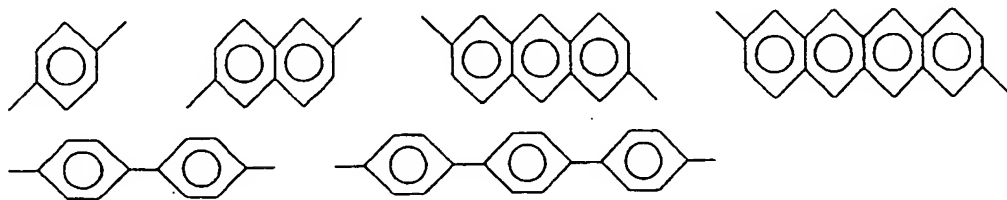


—C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>— und —CO—NH—

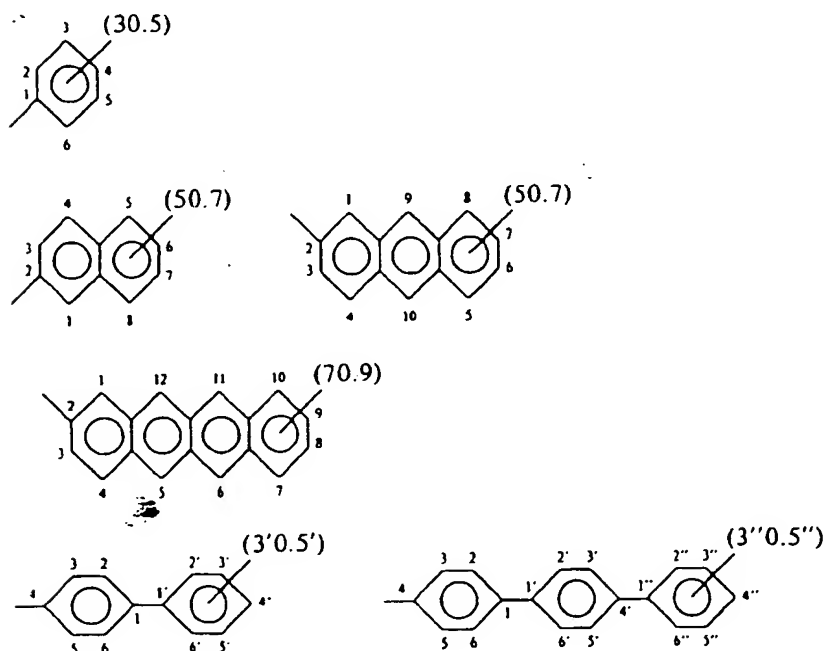
bedeutet und

R—, R<sup>1</sup>—, R<sup>2</sup>— und R<sup>3</sup>— gleich oder verschieden sind und H—, niedrig Alkyl, niedrig Alkoxy oder Halogen bedeuten.

Bevorzugte Arylenreste für Ar und Ar<sup>2</sup> sind die folgenden, formelmäßig dargestellten zweiwertigen Verbindungen:



Bevorzugte Arylenreste für Ar<sup>1</sup> sind die folgenden, formelmäßig dargestellten zweiwertigen Verbindungen:



Diese aromatischen Copolyamide lassen sich, in Amidlösemitteln, zu Folien, Fasern, Faserpulp, Filmen und Membranen verarbeiten (DE-A-35 10 655, EP-A01 99 090, EP-A-03 22 837, EP-A-03 64 891, EP-A-03 64 892, EP-A-03 64 893).

Unter Amidlösemitteln werden alle solchen Lösemittel verstanden, die in der Lage sind, aromatische, polymere Amide zu lösen. Als geeignet haben sich hochsiedende, insbesondere N-substituierte Amide erwiesen. Beispielsweise seien hier genannt: N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-N'-Dimethylimidazolidin-2-on oder N-Methylcaprolactam.

Die genannten niedrigen Alkyl- bzw. Alkoxyreste sind bevorzugt C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-, ganz besonders bevorzugt C<sub>1</sub>- oder C<sub>2</sub>-Alkyl- bzw. Alkoxyreste.

Bei den genannten Halogenresten handelt es sich bevorzugt um Fluor- Chlor-, Brom- oder Jodreste, insbesondere um Chlorreste.

Die zweiwertigen aromatischen Arylreste -Ar- und Ar<sup>2</sup> weisen Valenzbindungen in para-Stellung auf. Handelt es sich bei diesen Arylen um kondensierte, sogenannte annellierte Ringsysteme, so sitzen die beiden Valenzbindungen in coaxialer, d. h. möglichst paralleler Stellung am ersten und am letzten zum System gehörigen aromatischen Ring. Als Beispiele seien 2,6-Naphthylen, 2,6-Anthrylen oder 2,8-Naphthacylen oder 4,4'-Biphenylen oder 4,4''-Terphenylen genannt.

Bei den gewinkelten Arylenresten  $Ar^I$  handelt es sich um Benzolringe mit Valenzbindungen in meta-Position. Im Falle der annelierten Systeme befinden sich die beiden Bindungen am ersten und am letzten Ring des aromatischen Systems in gewinkelter, nicht-koaxialer Stellung. Beispiele hierfür sind 1,3-Phenylen, 2,5-, 2,7- oder 2,8-Naphthylen, 2,5-, 2,7- oder 2,8-Anthrylen oder 4,3'-Biphenylen oder 4,2''-Terphenylen.

Folien aus den obengenannten Copolyamiden (vgl. EP-A-03 03 949) sind hoch wärmebeständig, dimensionsstabil, elektrisch gut isolierend und weisen bereits ohne besondere Verfahrensschritte gute Festigkeiten und E-Modul-Werte (230 MPa bzw. 5,0 GPa) auf, die vergleichbar mit z. B. hochfesten gereckten Polyethylenterephthalat-Folien sind. Solche PET-Folien sind jedoch weitaus weniger wärmostabil.

Üblicherweise werden Folien aus aromatischen Copolyamiden folgendermaßen hergestellt:

- a) Herstellen einer Lösung des aromatischen Copolyamids in einem geeigneten Amid-Lösemittel wie N-Methylpyrrolidon oder Dimethylacetamid gegebenenfalls bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Lösehilfsmittels wie einem Halogenid der ersten oder zweiten Gruppe des periodischen Systems, oder durch direkte Synthese aus den Monomeren in einem geeigneten Lösungsmittel wie N-Methylpyrrolidon oder Dimethylacetamid bei gegebenenfalls gleichzeitiger Anwesenheit eines reaktionsfähigen Lösehilfsmittels wie  $CaO$  (wird umgesetzt zu  $CaCl_2$ ).
- b) Gießen der Lösung des aromatischen Copolyamids auf einen festen Träger,
- c) Vortrocknung zur Entfernung eines Teils des Lösemittels und Verfestigung der Schicht.
- c) Koagulierung in einem Fällmittel für das Polymere, das das Amid-Lösemittel und das gegebenenfalls vorhandene Lösehilfsmittel herauszulösen vermag,
- e) Entfernung des Koagulierungsmittels und Restamidlösemittels durch einen Trocknungsschritt.

Dabei kann das Gießen (b) auf ein flaches Gebilde wie z. B. eine Metall-, Kunststoff- oder Glasplatte erfolgen. Für die kontinuierliche, industrielle Herstellung ist eine Walze oder ein bewegtes Band als fester Träger jedoch besser geeignet. Die Oberfläche des festen Trägers sollte gegen die Gießlösung resistent sein.

Die Vortrocknung (c) führt zu einer Verfestigung der gegossenen Polymerschicht, was die Handhabung bei der Koagulierung erleichtert und außerdem eine wirtschaftliche Wiedergewinnung des verwendeten Amidlösemittels, z. B. durch Kondensation, erlaubt. Diese Vortrocknung kann durch die Einwirkung von Wärme, gegebenenfalls bei Anlegen von Unterdruck erfolgen. Eine gut geeignete Methode für die kontinuierliche Herstellung ist das Überleiten eines beheizten Gasstroms, z. B. Stickstoff oder Luft. So kann, je nach verwendetem Lösemittel, Schichtdicke, Gasstrom und Temperatur, eine ausreichende Vortrocknung innerhalb von 2 bis 60 Minuten erreicht werden. Die Vortrocknung ist ausreichend, wenn ca. 50 bis 99% des Amidlösemittels entfernt worden sind und die Schicht keine Blasen enthält.

Die Koagulierung (d) erfolgt in einem flüssigen Medium, in dem das aromatische Copolyamid unlöslich ist, aber das Amidlösemittel und die gegebenenfalls vorhandenen Lösehilfsmittel löslich sind. Die Abtrennung vom Träger kann bereits vor der Koagulierung erfolgen, sofern die Schicht nach der Vortrocknung ausreichend fest ist, sie kann aber auch erst nach dem Eintauchen in das Koagulierungsbad erfolgen. Als wirtschaftliche Koagulierungsmitel können Wasser oder Wasser/Lösemittel-Gemische, gegebenenfalls mit geeigneten Zusätzen, z. B. Komplexmitteln für die Lösehilfsmittel, angewendet werden. Als Lösemittel eignen sich alle solche, die sich mit dem Amidlösemittel mischen lassen, das gegebenenfalls vorhandene Lösehilfsmittel lösen und das Copolyamid nicht lösen. Beispielsweise eignen sich Wasser/Aceton-Gemische. Auch Gemische mit dem Amidlösemittel selbst können verwendet werden, wenn ausreichend Fällmittel im Gemisch vorhanden ist. In diesem Fall sollten mehrere Bäder mit einem Konzentrationsgefälle verwendet werden. Im Koagulierungsbad werden die Lösehilfsmittel und ein Großteil des noch vorhandenen Amidlösemittels entfernt.

Die Trocknung (e) dient der möglichst vollständigen Entfernung des Koagulierungsmittels und Amidlösemittels und erfolgt bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls auch unter Vakuum. Die notwendigen Bedingungen hängen von der Foliendicke und der Wahl des Amidlösemittels und Koagulierungsmittels ab. Wird die Dimensionsbeständigkeit der Folie bei hoher Temperatur gefordert, so sind hohe Trocknungstemperaturen, z. B. 200°C bis 400°C zu wählen, da dies die Einsatztemperatur des thermischen Schrumpfes heraufsetzt.

Wie bereits in der EP-A-03 03 949 beschrieben, erreicht man durch eine nach dem abschließenden Trocknen (e) durchgeführte Reckung solcher Copolyamid-Folien bei Temperaturen  $\geq 280^\circ C$  außerordentlich hohe Festigkeiten und E-Modul-Werte (z. B. 800 MPa bzw. 19 GPa bei 1,5facher Reckung).

Folienmaterialien mit hohen Festigkeiten sind technisch unter anderem deshalb interessant, weil sie geringere Foliendicken bei gleicher Maschinengängigkeit, d. h. Laufsicherheit bei der Herstellung, Verarbeitung und Verwendung, z. B. beim Spulen und Wickeln, erlauben.

Ein kontinuierlicher Reckprozeß bei Temperaturen  $\geq 280^\circ C$  ist allerdings apparativ ziemlich aufwendig. Neben beispielsweise Schmierproblemen im kontinuierlich arbeitenden Streckrahmen ist die für eine erfolgreiche Reckung notwendige Temperaturgleichmäßigkeit über die gesamte Folienbreite aufgrund von Konvektion in einem nach beiden Enden offenen Breitreckrahmen nur sehr schwer möglich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein technisch weniger aufwendiges Verfahren zur Herstellung von Folien aus aromatischen Copolyamiden mit erhöhter Festigkeit zu finden.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß die Gewährleistung der Dimensionskonstanz, d. h. eine Verhinderung des Schrumpfens, während des abschließenden Trockenvorgangs (e) bereits eine Erhöhung der Festigkeit und des E-Moduls von über 30% beziehungsweise 50% bewirkt. Schon Maßnahmen, die das Schrumpfen begrenzen, aber nicht völlig verhindern, zeigen hier Wirkung.

Darüber hinaus wurde festgestellt, daß sich Festigkeit und E-Modul noch weiter erhöhen lassen, wenn die Folie im feuchten Zustand gereckt wird. Diese Reckung kann vor und/oder in dem Koagulationsbad erfolgen.

Beide Maßnahmen sind ohne großen technischen Aufwand, insbesondere ohne die bisher üblichen hohen

Recktemperaturen realisierbar.

Zum besseren Verständnis der erfindungsgemäßen Maßnahmen ist die Definition eines Dimensionskonstanzfaktor D zweckmäßig:

$$D = \frac{\text{Enddimension nach der Trocknung}}{\text{Ausgangsdimension (beim Gießen)}}$$

D kann je nach Ausführung in Längs- und Querrichtung der Folie gleich oder verschieden sein.

Nach dem Verarbeitungsverfahren gemäß Stand der Technik (EP-A-03 03 949 ohne Reckung) beträgt D ca. 0,7 bis 0,8. Werden die Dimensionen gemäß der Erfindung konstant gehalten, beträgt D 1,0. Wenn eine erfindungsgemäße feuchte Reckung durchgeführt wird, ist  $D > 1,0$ .

Wird ein lediglich in Laufrichtung (Produktionsrichtung) festeres Material benötigt, dann genügt es, wenn D in Längsrichtung  $\geq 0,9$  ist. In einem kontinuierlichen Verfahren kann dies über eine Voreilung von Führungswalzen vor oder im Koagulationsbad gegenüber dem festen Gießträger (meistens eine Walze oder Band) erreicht werden. Bei dieser Verfahrensmaßnahme erzielt man meist gleichzeitig einen Querschrumpf der Folie, was eine Verkleinerung der D-Werte in Querrichtung bedeutet. Solche Folien sind in Längsrichtung besonders fest und in Querrichtung besonders spleißstabil.

Letzteres ist sehr überraschend, da üblicherweise Folien mit hoher Längsorientierung sehr leicht spleißen, d. h. geringe Zähigkeit in Querrichtung aufweisen.

Werden isotrope, aber erhöhte Festigkeitseigenschaften in beiden Richtungen verlangt, so sollte D in Längs- und Querrichtung gleich und  $\geq 0,9$  sein. Für  $D = 1,0$  sollte die Folienbahn ohne große Spannung bis zum Trockner geführt werden. Um ein Längsschrumpfen zu verhindern, sollte die Ein- und Ausgangsbahngeschwindigkeit gleich sein. Ein Querschrumpf kann z. B. durch eine seitliche Führung der Folienbahn verhindert werden.

In beiden Richtungen noch festere Folien können durch eine Kombination von Längs- und Querreckung vor und/oder im Koagulationsbad mit der oben beschriebenen Dimensionskonstanz im Trockner erhalten werden. Die Längsreckung erfolgt zweckmäßig wie bereits beschrieben (beispielsweise durch unterschiedliche Walzengeschwindigkeiten) und die Querreckung nach der üblichen Tentertechnik, wobei bei der feuchten Folienbahn keine erhöhten Temperaturen im Tenter benötigt werden. Während der Trocknung sollten dann die nach der Reckung erreichten Dimensionen beibehalten werden.

Die Folien, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, finden Verwendung in Bereichen, wo Festigkeit und/oder thermische Stabilität verlangt werden. Vor allem als Bandmaterial, z. B. als Träger für Magnetbänder oder Wickelisolierung für Kabel erlaubt die sehr hohe Festigkeit eine weitere Verringerung der Foliendicke und eine entsprechende Platzersparnis. Die hohe Wärmebeständigkeit ist für verschiedene Beschichtungstechniken z. B. Sputtern, Metallbedampfung und auch für die Elektroisolierung von Bedeutung. Andere Anwendungsgebiete sind akustische Membranen, feste und hitzebeständige Klebebänder, Abdeckungsmaterialien, Trägerbänder für thermische Druckverfahren, Förderbänder usw.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert. Dabei bedeuten die folgenden Abkürzungen:

TPC — Terephthalolylchlorid  
PPD — para-Phenylendiamin  
DMB — 3,3'-Dimethylbenzidin  
BAPOB 1,4-Bis-((4-aminophenoxy)-benzol))  
DADPM 4,4'-Diaminodiphenylmethan  
NMP — N-Methylpyrrolidon.

An den hergestellten Folien (erfindungsgemäße und Vergleichsbeispiele) wurden die mechanischen Eigenschaften E-Modul, Reißfestigkeit und Reißdehnung an Streifenproben in einer Zugprüfmaschine nach DIN 53 455 bestimmt. Die Probenbreite betrug 15 mm und die Einspannlänge 100 mm. Das E-Modul wurde als Sekantenmodul zwischen 0,4 und 0,6% Dehnung bei einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min, die Reißfestigkeit und -dehnung bei 100 mm/min bestimmt.

Die inhärente Viskosität

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C} \left[ \frac{dl}{g} \right]$$

wurde bei einer Konzentration von 0,5% in NMP bei 25°C bestimmt. ( $\eta_{rel}$  bedeutet die relative Viskosität, C die Konzentration in g/dl).

#### Beispiel 1

Eine Lösung von 5,0 Gew.-% eines aromatischen Copolyamids, das aus TPC, PPD, DMB und BAPOB im Molverhältnis 1:0,25:0,5:0,25 hergestellt wurde und eine  $\eta_{inh}$  von 5,9 dl/g besaß und 1,7 Gew.-%  $\text{CaCl}_2$  in NMP, wurde auf 90°C erwärmt und mit einem Rakel auf eine Glasplatte aufgestrichen. Die Glasplatte wurde 20 Minuten in einen Umlufttrockenschrank (130°C) gelegt, um einen Teil des Lösemittels zu entfernen. Danach betrug die Polymerkonzentration ca. 35 Gew.-%. Die Glasplatte wurde in ein Wasserbad gelegt und die Polymerschicht als Folie abgelöst. Nach insgesamt 10 Minuten im Wasserbad wurde die Folie entnommen, in einen Spannrahmen eingespannt und 10 Minuten bei 250°C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. Die erhaltene Folie hatte eine Dicke von 20 µm und einen Rest NMP-Gehalt  $\leq 0,02\%$ .

Die mechanischen Eigenschaften der hochfesten Folie wurden gemessen (vgl. Tabelle 1).

## Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Die Lösung aus Beispiel 1 wurde wie in Beispiel 1 beschrieben zur Folie verarbeitet, jedoch mit dem Unterschied, daß die Trocknung freihängend ohne Spannrahmen erfolgte. Während dieser Trocknung schrumpfte die Folie gleichmäßig in Längs- und Querrichtung. Sie besaß nur noch 76% ihrer Ausgangsmaße. Das E-Mogul und die Festigkeit der Folie waren geringer als bei der Folie gemäß Beispiel 1 (vgl. Tabelle 1).

## Beispiel 3

Eine Lösung von 5,5 Gew.-% eines aromatischen Copolyamids, das aus TPC, PPD, DMB und BAPOB im Molverhältnis 1,0:0,25:0,375:0,375 hergestellt wurde, und 1,9%  $\text{CaCl}_2$  in NMP wurde wie in Beispiel 1 zu einer Folie verarbeitet. Nach der ersten Behandlung im Umlufttrockenschrank ("Vortrocknung" 130°C) betrug die Polymerkonzentration ca. 85%.

Die mechanischen Eigenschaften der erhaltenen 26 µm dicken Folie sind in Tabelle 1 angegeben.

## Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Die Lösung aus Beispiel 3 wurde wie in Beispiel 2 verarbeitet. Nach der Trocknung hatte die Folie 73% ihrer Ausgangsgröße. Mechanische Eigenschaften s. Tabelle 1.

## Beispiel 5

Eine Lösung von 3,0 Gew.-% eines aromatischen Copolyamids, das aus TPC, PPD, DMB und BAPOB im Molverhältnis 1,0:0,375:0,5:0,125 hergestellt wurde und 1,2 Gew.-%  $\text{CaCl}_2$  in NMP enthielt, wurde ähnlich wie in Beispiel 1 verarbeitet. Die Vortrocknungszeit im Umlufttrockenschrank betrug jedoch 15 Minuten anstelle von 20 Minuten. Nach dieser Vorbehandlung betrug die Polymerkonzentration ca. 50%. Die restliche Verarbeitung erfolgte wie in Beispiel 1. Man erhielt eine hochfeste Folie in einer Dicke von 21 µm. Die mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

## Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

Die Lösung aus Beispiel 5 wurde wie in Beispiel 5 verarbeitet, jedoch ohne Verwendung eines Spannrahmens während der Trocknung. Deshalb war die Dimensionskonstanz während der Trocknung nicht gewährleistet, so daß die Folie nachher nur noch 70% ihrer Ausgangsdimensionen aufwies. Die mechanische Festigkeit der Folie war geringer als die der Folie gemäß Beispiel 5.

## Beispiel 7

Eine Lösung von 10 Gew.-% eines aromatischen Copolyamids, das aus TPC, PPD, DMB und DADPM im Molverhältnis 1,0:0,25:0,40:0,35 hergestellt wurde und eine  $\eta_{\text{inh}}$  von 3,9 dl/g besaß und 3,5%  $\text{CaCl}_2$  in NMP, wurden auf 170°C erwärmt und mit einem Rakel auf eine Glasplatte ausgestrichen. Die Schicht wurde 20 Minuten bei 130°C in einem Umlufttrockenschrank vorgetrocknet. Die Glasplatte wurde mit der Schicht in Wasser gelegt, um die Schicht zu lösen. Nach insgesamt 10 Minuten im Wasserbad wurde die Folie entnommen, in einen Spannrahmen eingespannt und 10 Minuten bei 250°C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. Die mechanischen Eigenschaften der 30 µm dicken Folie wurden gemessen (vgl. Tabelle 1).

## Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel)

Die Lösung aus Beispiel 7 wurde wie in Beispiel 7 verarbeitet, mit dem Unterschied, daß die Trocknung bei 250°C ohne Spannrahmen erfolgte, wobei die Folie schrumpfte. Nach der Trocknung war die Folie wellig und besaß nur noch 70% der ursprünglichen Größe. Die mechanischen Eigenschaften der Folie wurden gemessen (vgl. Tabelle 1).

## Beispiel 9

Eine Lösung aus 6,0 Gew.-% eines aromatischen Copolyamids, das die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 1 hatte und eine  $\eta_{\text{inh}}$  von 6,6 dl/g besaß und 1,8 %  $\text{CaCl}_2$  in NMP, wurden mit einer Gießmaschine zu einer Folie verarbeitet. Dazu wurde die auf 90°C temperierte Lösung durch eine Breitschlitzdüse auf ein in einem Heißluftkanal umlaufendes Edelstahlband gegossen und bei 130°C vorgetrocknet. Die Verweilzeit im Heißluftkanal betrug ca. 20 Minuten. Dann wurde die Polymerschicht vom Band abgelöst, durch ein Wasserbad bei Raumtemperatur und anschließend einen Trockner bei 250°C geführt und aufgewickelt. Am Ausgang des Nachtrockners betrug die Bahngeschwindigkeit 91% der des Edelstahlbandes und die Bahnbreite der Folie 78% der Gießbreite.

Die mechanischen Eigenschaften der hochfesten Folie wurden gemessen (vgl. Tabelle 2).

## Beispiel 10

Eine Lösung eines aromatischen Copolyamids, wie in Beispiel 9 beschrieben, jedoch mit einer  $\eta_{\text{inh}}$  von 6,9 dl/g.

wurde in ähnlicher Weise wie in Beispiel 9 verarbeitet, jedoch mit anderem Bahngeschwindigkeitsverhältnis. Nach der Nachtrocknung betrug die Bahngeschwindigkeit 110% der des Edelstahlbandes und die Bahnbreite der Folie 61% der Gießbreite.

Die mechanischen Eigenschaften der hochfesten Folie wurden gemessen (vgl. Tabelle 2).

#### Beispiel 11

Eine Lösung eines Copolyamids wie in Beispiel 9, jedoch mit einer  $\eta_{inh}$  von 6,9 dl/g, wurde in ähnlicher Weise wie in Beispiel 9 verarbeitet, jedoch mit anderem Bahngeschwindigkeitsverhältnis. Nach der Nachtrocknung betrug die Bahngeschwindigkeit 169% der des Edelstahlbandes und die Bahnbreite 57% der Ausgangsbreite.

Die mechanischen Eigenschaften der Folien gemäß den Beispielen 9, 10 und 11 sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

#### Beispiel 12

Eine Folie wurde wie in Beispiel 10 hergestellt, jedoch mit einem zusätzlichen Streckschritt in Querrichtung vor der Trocknung. Nach dem ersten Wasserbad wurde die Folie in einem Gemisch aus 70% NMP und 30% Wasser gequollen und dann um 150% ihrer Ausgangsbreite in Querrichtung gestreckt. Das NMP wurde dann in einem weiteren Wasserbad entfernt und die Folie getrocknet. Die letzten Schritte wurden unter Dimensionskonstanz durchgeführt.

Somit betrug D in Querrichtung jetzt  $0,61 \cdot 1,5 = 0,91$ . Das E-Modul in Querrichtung betrug 9,0 GPa (ohne Querstreckung: 3,5 GPa).

Tabelle 1

Beispiel	Zusammensetzung (Molverhältnis)					Trocknung Spannrahmen	D	Mechanische Eigenschaften		
	TPC	PPD	DBM	BAPOB	DADPM			E-Modul [GPa]	Reißfestigkeit [MPa]	Reißdehnung [%]
1	1,0	0,25	0,5	0,25	0	ja	1,0	8,3	280	40
2	1,0	0,25	0,5	0,25	0	nein	0,76	5,4	210	51
(Vergleich)										
3	1,0	0,25	0,375	0,375	0	ja	1,0	6,9	270	54
4	1,0	0,25	0,375	0,375	0	nein	0,73	3,9	140	31
(Vergleich)										
5	1,0	0,375	0,5	0,125	0	ja	1,0	10,0	360	51
6	1,0	0,375	0,5	0,125	0	nein	0,70	6,7	260	56
(Vergleich)										
7	1,0	0,25	0,4	0	0,35	ja	1,0	5,7	245	45
8	1,0	0,25	0,4	0	0,35	nein	0,70	1,2	180	78
(Vergleich)										

Tabelle 2

Beispiel	D		E-Modul [GPa]		Reißfestigkeit [MPa]		Reißdehnung [%]	
	längs	quer	längs	quer	längs	quer	längs	quer
9	0,91	0,78	7,9	4,5	437	225	59	77
10	1,10	0,61	13,2	3,5	461	222	24	147
11	1,69	0,57	20,0	3,2	627	154	8	200

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Folien aus hochfesten, in einem Amidlösemittel löslichen, aromatischen Copolyamiden aus den wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln

- A  $-\text{OC}-\text{Ar}-\text{CO}-$
- B  $-\text{OC}-\text{Ar}^1-\text{CO}-$
- C  $-\text{HN}-\text{Ar}^2-\text{NH}-$
- D  $-\text{HN}-\text{Ar}^3-\text{NH}-$
- E  $-\text{HN}-\text{Ar}^4-\text{Z}-\text{Ar}^5-\text{HN}-$

wobei die Summen der Molanteile der Struktureinheiten A + B und die Molanteile der Struktureinheiten

C + D + E im wesentlichen gleich groß sind,

der Molanteil der Struktureinheit B 0 bis 5% der Summe der Molanteile der Struktureinheiten A + B beträgt,

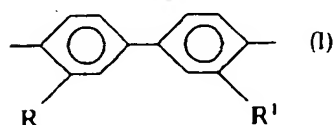
die Anzahl der Diaminkomponenten C + D + E pro Molekül  $\geq 2$  ist,

die Anzahl der Diaminkomponenten D + E  $\neq 0$  ist, und wobei

— Ar — und Ar<sup>2</sup> — zweiwertige aromatische Reste (Arylenreste) bedeuten, deren Valenzbindungen in para- oder — im Falle linear annellierter Benzolringe — in vergleichbarer koaxialer oder paralleler Stellung stehen und wobei diese Arylenreste gegebenenfalls durch einen oder zwei inerte Reste wie Niederalkyl, Alkoxy oder Halogen substituiert sind,

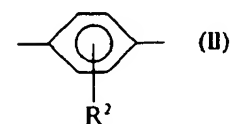
— Ar<sup>1</sup> — ein zweiwertiger, aromatischer Rest (Arylenreste) bedeutet, dessen Valenzbindungen in meta- oder — im Falle linear annellierter Benzolringe — in vergleichbarer gewinkelter Stellung stehen und gegebenenfalls durch einen oder zwei inerte Reste wie Niederalkyl, Alkoxy oder Halogen substituiert ist,

— Ar<sup>3</sup> — eine Biphenylenstruktur der Formel I



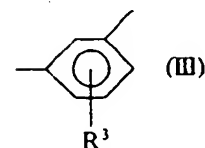
besitzt oder die Bedeutung von — Ar<sup>1</sup> — hat,

— Ar<sup>4</sup> — eine para-Phenylenestruktur der Formel II



besitzt,

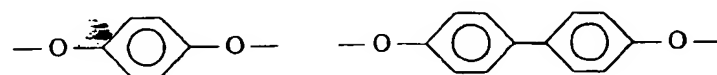
— Ar<sup>5</sup> — eine para-Phenylenestruktur der Formel II oder eine meta-Phenylenestruktur der Formel III



besitzt,

— Z — eine zweiwertige Verknüpfung, ausgewählt aus

— O —, — S —, — CH<sub>2</sub> —,



— C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — und — CO — NH —

bedeutet und

R —, R<sup>1</sup> —, R<sup>2</sup> — und R<sup>3</sup> — gleich oder verschieden sind und H —, niedrig Alkyl, niedrig Alkoxy oder Halogen bedeuten,

wobei man a) zunächst eine Lösung eines aromatischen Copolyamids herstellt, diese Lösung b) auf einen festen Träger gießt, die gegossene Folie c) zwecks Entfernung eines Teils des Lösemittels vortrocknet, d) eine Koagulierung in einem Fällmittel durchführt und e) die Folie abschließend, zwecks Entfernung des Koagulierungsmittels und des restlichen Amidlösemittels trocknet, dadurch gekennzeichnet, daß der Dimensionskonstanzfaktor D über die Verfahrensschritte c), d) und e) in Längs- und/oder Querrichtung  $\geq 0,9$  ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß beim Vortrocknen 50 bis 99% des Amidlösemittels entfernt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Dimensionskonstanzfaktor D über die Verfahrensschritte c), d) und e) in Längs- und/oder Querrichtung im Bereich von 0,9 bis 2,0 liegt.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die vorge-trocknete aber noch feuchte Folie im Anschluß an Verfahrensschritt c) gereckt wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie nach Verfahrensschritt c) oder d) von dem festen Träger gelöst wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie in den



Verfahrensschritten b) bis d) ohne große Spannung geführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die spannungsfreie Führung durch Synchronisation der Ein- und Ausgangsbahngeschwindigkeit erreicht wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Amidlösemittel ausgewählt wird aus einer oder mehreren Verbindungen der Gruppe N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N,N-Dimethylimidazolidion und N-Methylcaprolactam. 5

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Amidlösemittel ein Lösehilfsmittel enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösehilfsmittel ausgewählt wird aus einem oder mehreren Halogeniden der ersten oder zweiten Gruppe des periodischen Systems. 10

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Koagulation (d) noch auf dem festen Träger beginnt.

12. Hochfeste Folie aus einem aromatischen Copolyamid, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11.

13. Verwendung der hochfesten Folie nach Anspruch 12 als hochfester wärmebeständiger Träger für Magnetspeicher. 15

14. Verwendung der hochfesten Folie nach Anspruch 12 als wärmebeständiger Elektroisolierstoff.

15. Verwendung der hochfesten Folie nach Anspruch 12 als Träger für flexible gedruckte Schaltungen.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

PTO 03-1988

CY=DE DATE=19930225 KIND=A1  
PN=4 127 603

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF HIGH-TENSILE FILMS OF AROMATIC  
COPOLYAMIDES AND THE USE THEREOF  
[Verfahren zur Herstellung von hochfesten Folien aus aromatischen  
Copolyamiden und deren Verwendung]

Cynthia Bennett, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D.C. March 2003

Translated by FLS, Inc

PUBLICATION COUNTRY	(10):	DE
DOCUMENT NUMBER	(11):	DE 41 27 603
DOCUMENT KIND	(12):	A1
	(13):	
PUBLICATION DATE	(43):	19930225
PUBLICATION DATE	(45):	
APPLICATION NUMBER	(21):	
APPLICATION DATE	(22):	19910821
ADDITION TO	(61):	
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51):	C 08 L 77/10 C 08 J 5/18 G 11 B 5/704 H 01 B 3/30 H 05 K 1/03 //B01D 71/56,B41M 5/36,C09J7/00
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):	
PRIORITY COUNTRY	(33):	
PRIORITY DATE	(32):	
INVENTOR	(72):	Bennett, Cynthia and Roth, Werner
APPLICANT	(71):	Hoechst AG
TITLE	(54):	Process for the production of high-tensile films of aromatic copolyamides and the use thereof
FOREIGN TITLE	[54A]:	Verfahren zur Herstellung von hochfesten Folien aus aromatischen Copolyamiden und deren Verwendung

The present invention pertains to a process for the production of high-tensile films of aromatic copolyamides, in which a) first a solution of an aromatic copolyamide is produced, the solution is b) cast onto a solid substrate, the cast film is c) pre-dried for the purpose of removing part of the solvent, d) a coagulation is carried out in a coagulant and e) the film is finally dried for the purpose of removing the coagulator and the remaining amide solvent, whereby the process according to the invention is characterized that the dimensional constancy factor  $D$  is  $\geq 0.9$  lengthwise or crosswise over the procedural steps c), d) and e).

## Description

/2

The present invention pertains to a process for the production of high-tensile films of aromatic copolyamides as well as the use thereof, in particular as substrates for magnetic storage media, as electrical insulators and as substrates for flexible printed circuits.

Aromatic polyamides are known as heat resistant, unmeltable materials for films and fibers. These materials, in which the amide bonds are oriented coaxial or nearly parallel to one another on the aromatic rings, have rigid, rod-shaped molecules, which have high intrinsic strength and elasticity modulus values.

Para-bound homopolyamides such as poly-p-phenylterephthalic amide (PPTA) are not sufficiently soluble in organic solvents and must be worked into films in solutions of concentrated sulfuric acid

---

\*Number in the margin indicates pagination in the foreign text.

(e.g. JP/A 02/1 33 434), which in particular causes problems in handling (occupational safety, corrosion) and waste disposal.

For this reason, the attempt was made to skirt these difficulties by developing a polyamide with good solubility in amide solvents. For example, films of aromatic copolyamides are described that are produced with considerable portions of diamines such as 3,4'-diaminodiphenylether and 2-chlorophenylene diamine (EP-A-00 45 934, EP-A-00 90 499). Such copolyamides show a sufficient solubility in amide solvents, but have the disadvantage that the monomers are relatively expensive. The unsymmetrical 3,4'-diaminodiphenylether is only obtainable by a relatively elaborate process, and 2-chlorophenylene diamine by way of the sulfate, the separation of which leads again to increased waste disposal problems.

More advantageous, therefore, are aromatic copolyamides of the repeating structure units of the formulas

A	-OC-Ar-CO-
B	-OC-Ar <sup>1</sup> -CO-
C	-HN-Ar <sup>2</sup> -NH-
D	-HN-Ar <sup>3</sup> -NH-
E	-HN-Ar <sup>4</sup> -Z-Ar <sup>5</sup> -HN-

whereby the sums of the molar portion of the structure units A + B and the molar portions of the structure units C + D + E are fundamentally equivalent,

the molar portion of the structure unit B consists of 0 to 5% of the molar portion of the structure units A + B,

the number of diamine components C + D + E per molecule is  $\geq 2$ ,

the number of diamine components D + E  $\neq 0$ , and whereby

-Ar- and -Ar<sup>2</sup>- indicate bivalent aromatic residues (aryl residues),

the valence bonds of which are in para- or - in the case of linear annulated benzene rings - in comparable coaxial or parallel positions and whereby these aryl residues are as necessary substituted by one

or two inert residues such as lower alkyls, alkoxys or halogens,

-Ar<sup>1</sup>- indicates a bivalent aromatic residue (aryl residue), the

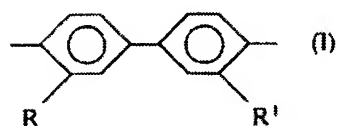
valence bonds of which are in meta- or - in the case of linear

annulated benzene rings - at a comparable angle and as necessary are

substituted with one or two inert residues such as lower alkyls,

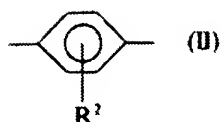
alkoxys, or halogens,

-Ar<sup>3</sup>- has a biphenyl structure of the formula (I)

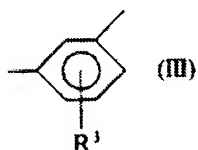


or has the meaning of -Ar<sup>1</sup>-,

-Ar<sup>4</sup> has a para-phenylene structure of the formula (II),



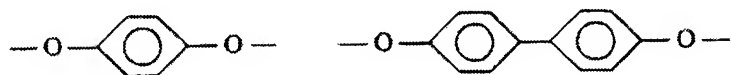
- Ar<sup>5</sup> has a para-phenylene structure of the formula (II) or a meta-phenylene structure of the formula (III),



-Z- is a bivalent bond, selected from

/3

-O-, -S-, -CH<sub>2</sub>-,

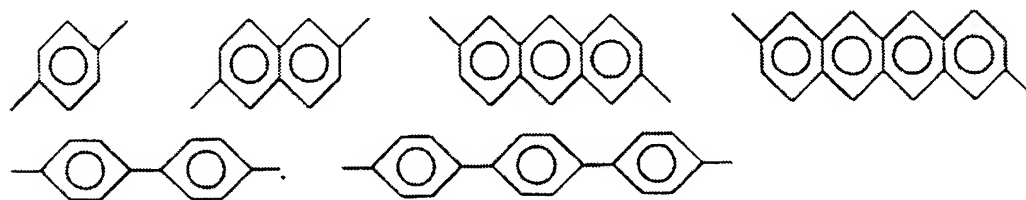


-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- and -CO-NH-

and

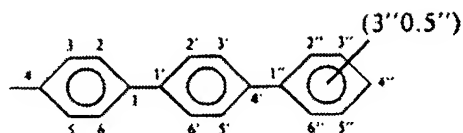
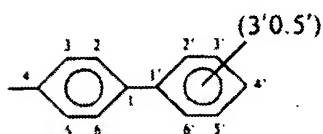
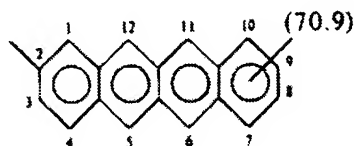
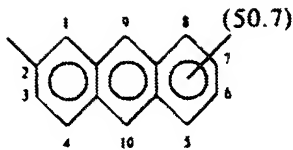
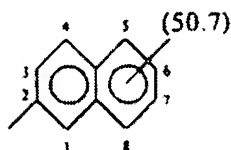
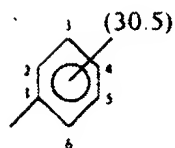
R-, R<sup>1</sup>-, R<sup>2</sup>- and R<sup>3</sup>- are the same or different and mean H-, lower alkyl, lower alkoxy or halogen.

Preferred aryl residues for Ar and Ar<sup>2</sup> are the following, formulaically displayed bivalent compounds:



Preferred aryl residues for Ar<sup>1</sup> are the following, formulaically displayed bivalent compounds:





These aromatic copolyamides can be processed in amide solvents into films, fibers, fiber pulps, sheets and membranes (DE-A-35 10 655, EP-A01 99 090, EP-A-03 22 837, EP-A-03 64 891, EP-A-03 64 892, EP-A-03 64 893).

Under amide solvents, all such solvents are understood that are able to dissolve aromatic polymer amides. High-boiling point, in particular N-substituted, amides have been shown to be suitable. For example, the following are named: N-methylpyrrolidone, dimethylformamide, dimethylacetamide, N-N'-dimethylimidazolidine-2-one or N-methylcaprolactam.

The named lower alkyl and alkoxy residues are preferably  $C_1 - C_6$ , and particularly preferably  $C_1 - C_4$ , most particularly preferably  $C_1$  or  $C_2$  alkyl and alkoxy residues.

The named halogen residues indicate preferably fluorine, chlorine, bromine or iodine residues, particularly preferably chlorine residues.

The bivalent aromatic aryl residues  $-Ar-$  and  $-Ar^2$  have valence bonds in para- position. If these aryls are condensed, so-called annulated ring systems, then both valence bonds sit in the coaxial, i.e. the most parallel position, on the first and on the last aromatic rings belonging to the system. 2,6-naphthylene, 2,6-anthrylene or 2,8-naphthacylene or 4,4'-biphenylene or 4,4"-terphenylene are given as examples.

The angled aryl residues  $Ar^1$  pertain to benzene rings with /4  
valence bonds in meta- position. In the case of the annulated systems the two bonds are located on the first and last rings of the aromatic system in angled, non-coaxial positions. Examples for this are 1,3-phenylene, 2,5-, 2,7- or 2,8-naphthylene, 2,5-, 2,7-, or 2,8-anthrylene or 4,3'-biphenylene or 4,2"-terphenylene.

Films of the above named copolyamides (cf. EP-A-03 03 949) are highly heat resistant, dimensionally stable, good electrically isolating and, without particular procedural steps, have good strengths and elasticity modulus values (230 MPa to 5.0 GPa), which are comparable to e.g. high tenacity stretched polyethylene terephthalate films. Such PET films are, however, far less heat-stable.

Films of aromatic copolyamides are commonly produced in this manner:

a) Production of a solution of the aromatic copolyamide in a suitable amide solvent such as N-methylpyrrolidone or dimethylacetamide as applicable simultaneously with the presence of a cosolvent such as a halogenide of the first or second groups of the periodic table, or by direct synthesis from the monomer in a suitable solvent such as N-methylpyrrolidone or dimethylacetamide with as applicable simultaneous presence of a cosolvent suitable to the reaction such as CaO (which is transformed to  $\text{CaCl}_2$ ),

b) Casting of the solution of the aromatic copolyamide on a solid substrate,

c) Predrying for the removal of a part of the solvent and solidifying the layer,

c) [sic] Coagulation in a coagulant for the polymer, which allows the amide solvent and, as applicable, the cosolvent present to be dissolved out,

e) Removal of the coagulant and remaining amide solvent through a drying step.

Here the casting (b) can be done onto a flat structure such as e.g., a metal, plastic or glass plate. For the continual industrial production a roller or a moving band is more suitable as a solid substrate. The upper surface of the solid substrate should be resistant to the casting solvent.

The predrying (c) leads to a solidifying of the cast polymer layer, which simplifies the handling for the coagulation and aside from this allows an economical recovery of the amide solvent used, e.g. by condensation. This predrying can be done under the influence of heat, as necessary by the application of negative pressure. A well-suited method for the continuous production is the passing over of a heated gas stream, e.g. nitrogen or air. In this manner, according to the solvent used, layer thickness, gas stream and temperature, a sufficient drying can be reached within 2 to 60 minutes. The predrying is sufficient when approx. 50 to 99% of the amide solvent is removed and the layer contains no bubbles.

The coagulation (d) takes place in a liquid medium, in which the aromatic copolyamide is insoluble, but the amide solvent and the cosolvent present as applicable are soluble. The separation from the substrate can occur directly before the coagulation in so far as the layer is sufficiently solid after the predrying, but it can also occur after the dipping into the coagulation bath. As economical coagulants, water or water/solvent mixtures, as applicable with suitable additives, e.g., complexing agents for the cosolvent, can be used. As solvents, all such are suitable that are miscible with the amide solvent, dissolve the cosolvent present as applicable and do not dissolve the copolyamide. For example, water/acetone mixtures are suitable. Mixtures with the amide solvent can also be used when sufficient coagulant is present in the mixture. In this case,

multiple baths with a decrease in concentration should be used. In the coagulation bath the cosolvent and a large portion of the remaining amide solvent will be removed.

The drying (e) serves for the most complete removal of the coagulant and amide solvent and occurs at elevated temperature, as necessary also under vacuum. The necessary conditions depend on the thickness of the film and the selection of amide solvent and coagulant. If the dimensional constancy of the film at higher temperatures is required, then higher drying temperatures, e.g., 200°C to 400°C should be chosen, since this will increase the temperature at which thermal shrinkage will occur.

As already described in EP-A-03 03 949, when the final drying (e) is followed by stretching of these copolyamides at temperatures  $\geq 280^{\circ}\text{C}$ , extraordinarily high strengths and elasticity modulus values (e.g. 800 MPa to 19 GPa at 1.5 times stretching) are obtained.

Film materials with high strengths are also of technical interest in that they have lower film thicknesses for the same machine ability, i.e., they allow operational security in production, processing and use, e.g., for spooling and winding.

A continual stretching process at temperatures  $\geq 280^{\circ}\text{C}$  is, however, fairly expensive with the use of technical equipment. In addition to lubrication problems in continually operating stretching frames, for example, the temperature uniformity over the entire width

of the film necessary for a successful stretching in a width-stretching frame that is open at both ends is only possible with great difficulty on the basis of convection.

The task of the present invention is, therefore, to find a less technically expensive process for the production of films of aromatic copolyamides with higher strength.

It has now surprisingly been found that ensuring the dimensional constancy, i.e., preventing shrinkage, during the final drying process (e) causes an increase in the strength and the elasticity modulus of over 30% to 50%. Even measures that limit shrinkage, but do not completely prevent it, show effect here.

In addition, it has been determined that strength and elasticity modulus can be further increased when the film is stretched in moist conditions. This stretching can occur before and/or in the coagulation bath.

Both measures can be realized without great technical expenditure, in particular without the heretofore common high stretching temperatures.

/5

For better understanding of the measures according to the invention, the definition of a dimensionality constancy D is appropriate:

$$D = \frac{\text{End dimension after drying}}{\text{Starting dimension (at casting)}}$$

D can be the same or different in the lengthwise and crosswise directions of the film according to the implementation.

After the processing procedure according to the state of the art (EP-A-03 03 949 without stretching) D is between approx. 0.7 to 0.8. If the dimensions according to the invention are held constant, D is 1.0. If a moist stretching according to the invention is carried out,  $D > 1.0$ .

If a single material which is strong in the machine direction (direction of production) is needed, then it suffices when D is  $\geq 0.9$  lengthwise. In a continuous process, this can be done by an advance of the guide rollers before or in the coagulation bath opposite the solid casting substrate (usually a roller or band). In this procedural step the goal is a most uniform crosswise shrinkage of the film, which indicates a reduction in the D-value in the crosswise direction. Such films are particularly strong lengthwise and are particularly splice-stable crosswise.

Finally, it is very surprising that common films with a high lengthwise orientation are very easily spliced, i.e., exhibit lower tenacity in the crosswise direction.

If isotropic yet increased strength characteristics in both directions are demanded, then D lengthwise and crosswise should be the same and  $\geq 0.9$ . For  $D = 1.0$ , the film sheet should be lead to the dryer without high tension. In order to prevent a lengthwise shrinkage, the entrance and exit sheet speed should be the same. A

crosswise shrinkage can be prevented e.g. by a sideways guidance of the film sheet.

In both directions, still stronger films can be obtained in the dryer by a combination of lengthwise and crosswise stretching before and/or in the coagulation bath with the above described dimensional constancy. The lengthwise stretching occurs appropriately as already described (for example by different roller speeds) and the crosswise stretching according to the common tenter technique, in which the moist film sheet does not need raised temperatures in the tenter. During the drying, the dimensions reached after stretching should be maintained.

The films that are produced by the process according to the invention have usages in areas where strength and/or thermal stability are required. Above all, as tape material, e.g., as substrates of magnetic tapes or wrapping insulators for cables, the high strengths allow a further reduction of the film thickness and a corresponding saving in space. The high temperature resistance is important for different coating techniques, e.g., sputtering, vacuum metallization, and also for electrical insulation. Other areas of application are acoustical membranes, strong and heat resistant adhesive tapes, covering materials, substrate bands for thermal printing processes, conveyor belts, etc.

In the following, the invention will be more closely explained using examples. Thereby the following abbreviations mean:



TPC - terephthalolyl chloride  
PPD - para-phenylene diamine  
DMB - 3,3'-dimethylbenzidine  
BAPOB - 1,4-bis-((4-amidophenoxy)-benzene))  
DADPM - 4,4'-diaminodiphenylmethane  
NMP - N-methylpyrrolidone.

The mechanical characteristics of the produced films (according to the invention and comparison examples) of elasticity modulus, tear strength and elongation at break are determined in strip tests in a tensile tester according to DIN 53 455. The test width was 15 mm and the stretching length was 100 mm. The elasticity modulus was determined as a secant modulus between 0.4 and 0.6% elongation at a test speed of 10 mm/min, the tear strength and elongation at break at 100 mm/min.

The inherent viscosity

$$\eta_{inh} = (\ln \eta_{rel}) / C \text{ [dl/g]}$$

was determined at a concentration of 0.5% in NMP at 25°C. ( $\eta_{re}$  [sic] indicates the relative viscosity, C the concentration in g/dl).

#### Example 1

A solution of 5.0 weight-% of an aromatic copolyamide that was produced from TPC, PPD, DMB and BAPOB in a molar ratio of 1:0.25:0.5:0.25 and which had a  $\eta_{inh}$  of 5.9 dl/g and 1.7 weight-%  $\text{CaCl}_2$  in NMP was heated to 90° C and was coated onto a glass plate with a squeegee. The glass plate was set in a circulating air drying chamber (130°C) in order to remove some of the solvent. Thereafter the polymer concentration was approx. 35 weight-%. The glass plate

was set in a water bath and the polymer layer was separated as a film. After approximately 10 minutes in the water bath a film was extracted which was stretched on a tenter frame and dried in a circulating air drying chamber for 10 minutes at 250°C. The film obtained had a thickness of 20 $\mu$ m and a residual NMP content of  $\leq 0.02$  %.

The mechanical characteristics of the high tensile film were measured (cf. Table 1).

#### Example 2 (Comparison Example)

/6

The solution from Example 1 was made into a film as described in Example 1, however, with the difference that the drying was done free-hanging without a tenter frame. During this drying the film shrank equally lengthwise and crosswise. It had only 76% of its starting measurements.

The elasticity modulus and strength of the film were lower than the film according to example 1 (cf. Table 1).

#### Example 3

A solution of 5.5 weight-% of an aromatic copolyamide that was produced from TPC, PPD, DMB and BAPOB in a molar ratio of 1.0:0.25:0.375:0.375, and 1.9% CaCl<sub>2</sub> in NMP, was processed into a film as in example 1. After the first handling in the circulating air drying chamber ("Predrying" 130°C) the polymer concentration was approx. 85%.

The mechanical characteristics of the 26 $\mu$ m thick film obtained are given in Table 1.

#### Example 4 (comparison example)

The solution in example 3 was processed into a film as in example 2. After drying the film had 73% of its starting size. Mechanical characteristics see Table 1.

#### Example 5

A solution of 3.0 weight-% of an aromatic copolyamide that was produced from TPC, PPD, DMB and BAPOB in a molar ratio of 1.0:0.375:0.5:0.125 and included 1.2 weight-%  $\text{CaCl}_2$  in NMP was processed in a similar manner to that in Example 1. The predrying time in the circulating air drying chamber was 15 minutes, however, instead of 20 minutes. After this pretreatment the polymer concentration was approx. 50%. The remainder of the processing occurred as in Example 1. A high tensile film with a thickness of 21 $\mu$ m was obtained. The mechanical characteristics are summarized in Table 1.

#### Example 6 (Comparison Example)

The solution from example 5 was processed as in Example 5, except without the use of a tenter frame during the drying. For this reason the dimensional constancy during the drying was not ensured, so that afterwards the film had only 70% of its starting dimensions. The mechanical strength of the film was lower than the film in Example 5.

#### Example 7

A solution of 10 weight-% of an aromatic copolymer that was produced from TPC, PPD, DMB, and DADPM in a molar ratio of 1.0:0.25:0.40:0.35 and which had a  $\eta_{inh}$  of 3.9 dl/g and 3.5%  $CaCl_2$  in NMP was heated to 170°C and coated onto a glass plate with a squeegee. The layer was predried for 20 minutes at 130°C in a circulating air drying chamber. The glass plate with the layer was set into water in order to release the film. After a total of 10 minutes in the water bath the film was extracted, stretched on a tenter frame and dried 10 minutes at 250°C in a circulating air drying chamber. The mechanical characteristics of the 30 $\mu$ m thick film were measured (cf. Table 1).

#### Example 8 (Comparison Example)

The solution from Example 1 was processed as in Example 7, with the difference that the drying at 250°C was done without the tenter frame, whereby the film shrank. After the drying the film was wavy and had only 70% of its original size. The mechanical characteristics of the film were measured (cf. Table 1).

#### Example 9

A solution of 6.0 weight-% of an aromatic copolyamide which had the same composition as in Example 1 and had a  $\eta_{inh}$  of 6.6 dl/g and 1.8%  $CaCl_2$  in NMP was processed into a film with a casting machine. Thereafter the solution tempered to 90° C was cast through at sheet die onto a stainless steel band running in a hot-air stream and dried

at 130°C. The dwell time in the hot-air stream was approx. 20 min. Then the polymer layer was released from the band, guided through a water bath at room temperature and finally a dryer at 250°C and wound up. Upon leaving the post dryer the orbital velocity was 91% of that of the stainless steel band and the sheet width of the film was 78% of the cast width.

The mechanical characteristics of the high tensile film were measured (cf. Table 2).

#### Example 10

A solution of an aromatic copolyamide, as described in example 9, but with a  $\eta_{inh}$  of 6.9 dl/g, was processed in a similar manner to that in example 9, yet with a different orbital speed ratio. After the post drying the orbital velocity was 110% that of the stainless steel band and the sheet width of the film was 61% of the cast width.

/7

The mechanical characteristics of the high tensile film were measured (cf. Table 2).

#### Example 11

A solution of a copolyamide as in Example 9, but with with a  $\eta_{inh}$  of 6.9 dl/g, was processed in a similar manner to that in Example 9, but with a different orbital velocity ratio. After the post drying the orbital velocity was 169% that of the stainless steel band and the sheet width was 57% of the starting width.

The mechanical characteristics of the films according to Examples 9, 10 and 11 are summarized in Table 2.

#### Example 12

A film was produced as in Example 10, but with an additional stretching step in the crosswise direction before the drying. After the first water bath the film was swelled in a mixture of 70% NMP and 30% water and then stretched to 150% of the starting width in the crosswise direction. The NMP was then removed in an additional water bath and the film was dried. The last step was carried out under dimensional constancy.

Thereby  $D$  in the crosswise direction is now  $0.61 \times 1.5 = 0.91$ . The elasticity modulus in the crosswise direction is 9.0 GPa (without crosswise stretching: 3.5 GPa).

Table 1

Example	Composition (molar ratio)					Drying Tenter Frame	D	Mechanical characteristics		
	TPC	PPD	DBM	BAPOB	DADPM			Elasticity modulus [GPa]	Tear Strength [Mpa]	Elongation at break [%]
1	1.0	0.25	0.5	0.25	0	yes	1.0	8.3	280	40
2 (comparison)	1.0	0.25	0.5	0.25	0	no	0.76	5.4	210	51
3	1.0	0.25	0.375	0.375	0	yes	1.0	6.9	270	54
4 (comparison)	1.0	0.25	0.375	0.375	0	no	0.73	3.9	140	31
5	1.0	0.375	0.5	0.125	0	yes	1.0	10.0	360	51
6 (comparison)	1.0	0.375	0.5	0.125	0	no	0.70	6.7	260	56
7	1.0	0.25	0.4	0	0.35	yes	1.0	5.7	245	45
8 (comparison)	1.0	0.25	0.4	0	0.35	no	0.70	1.2	180	78

Table 2

Example	D length- wise	crosswise	Elasticity modulus [GPa] lengthwise	Cross- wise	Tensile strength [MPa] lengthwise	Crosswise	Elongation at break [%] lengthwise	Crosswise
9	0.91	0.78	7.9	4.5	437	225	59	77
10	1.10	0.61	13.2	3.5	461	222	24	147
11	1.69	0.57	20.0	3.2	627	154	8	200



## Patent Claims

1. Process for the production of a film out of high tensile, soluble in amide solvent, aromatic copolyamides of the repeating structure units of the formulas

A     -OC-Ar-CO-  
B     -OC-Ar<sup>1</sup>-CO-  
C     -HN-Ar<sup>2</sup>-NH-  
D     -HN-Ar<sup>3</sup>-NH-  
E     -HN-Ar<sup>4</sup>-Z-Ar<sup>5</sup>-HN-

whereby the sums of the molar portions of structure units A + B and the molar portions of the structure units C + D + E are fundamentally /8 equal,

the molar portion of the structure unit B consists of 0 to 5% of the molar portion of the structure units A + B,

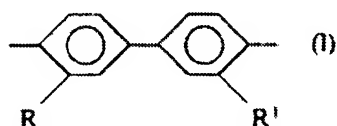
the number of diamine components C + D + E per molecule is  $\geq 2$ ,

the number of diamine components D + E  $\neq 0$ , and whereby

-Ar- and -Ar<sup>2</sup>- indicate bivalent aromatic residues (aryl residues), the valence bonds of which are in para- or - in the case of linear annulated benzene rings - in comparable coaxial or parallel positions and whereby these aryl residues are as necessary substituted by one or two inert residues such as lower alkyls, alkoxys or halogens, -Ar<sup>1</sup>- indicates a bivalent aromatic residue (aryl residue), the valence bonds of which are in meta- or - in the case of linear annulated benzene rings - at a comparable angle and as necessary are

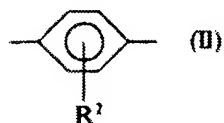
substituted with one or two inert residues such as lower alkyls,  
alkoxys, or halogens,

$-\text{Ar}^3-$  has a biphenyl structure of the formula (I)

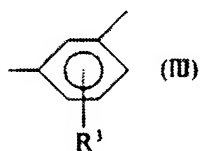


or has the meaning of  $-\text{Ar}^1-$ ,

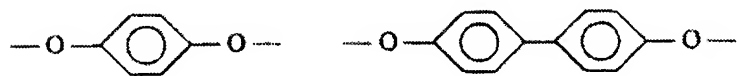
$-\text{Ar}^4$  has a para-phenylene structure of the formula (II),



$-\text{Ar}^5$  has a para-phenylene structure of the formula (II) or a meta-phenylene structure of the formula (III),



$-\text{Z}-$  is a bivalent bond, selected from  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,



$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  and  $-\text{CO}-\text{NH}-$

and

R-, R<sup>1</sup>-, R<sup>2</sup>- and R<sup>3</sup>- are the same or different and mean H-, lower alkyl, lower alkoxy or halogen,  
whereby a) first a solution of an aromatic copolyamide is produced, the solution is b) cast onto a solid substrate, the cast film is c) pre-dried for the purpose of removing part of the solvent, d) a coagulation is carried out in a coagulant and e) the film is finally dried for the purpose of removing the coagulator and the remaining amide solvent, thereby characterized that the dimensional constancy factor D is  $\geq 0.9$  lengthwise and/or crosswise during the procedural steps c), d) and e).

2. Process according to Claim 1, thereby characterized that during the predrying 50 to 99% of the amide solvent is removed.

3. Process according to Claim 1 or 2, thereby characterized that the dimensional constancy factor D is in the range of 0.9 to 2.0 lengthwise and/or crosswise during the procedural steps c), d) and e).

4. Process according to one or more of Claims 1 through 3, thereby characterized that the predried but still moist film is stretched at the conclusion of step c).

5. Process according to one or more of Claims 1 through 4, thereby characterized that the film is released from the solid substrate after procedural step c) or d).

6. Process according to one or more of Claims 1 through 3, thereby characterized that the film is taken through procedural

/9

steps b) through d) without great tension.

7. Process according to Claim 6, thereby characterized, that the tension-free conductance is accomplished by synchronization of the entry and exit orbital velocities.

8. Process according to one or more of Claims 1 through 7, thereby characterized that the amide solvent is chosen from one or more compounds of the group N-methylpyrrolidone, dimethylformamide, dimethylacetamide, N,N-dimethylimidazolidone and N-methylcaprolactam.

9. Process according to one or more of Claims 1 through 8, thereby characterized that the amide solvent contains a cosolvent.

10. Process according to Claim 9, thereby characterized that the cosolvent is selected from one or more halogenides in the first or second group of the periodic table.

11. Process according to one or more of Claims 1 through 10, thereby characterized that the coagulation (d) begins while still on the solid substrate.

12. High tensile film of an aromatic copolyamide, obtained according to a process according to one or more of Claims 1 through 11.

13. Use of the high tensile film according to Claim 12 as a high tensile heat resistant substrate for magnetic storage.

14. Use of the high tensile film according to Claim 12 as a heat resistant electro insulating material.

15. Use of the high tensile film according to Claim 12 as a substrate for flexible printed circuits.